

بررسی اهمیت، کاربرد و تولید صنعتی مونومر استایرین ($\text{CH}_2 = \text{CH}$)
 C_6H_5

دکتر ایرج رضائیان

دانشکده فنی - دانشگاه تهران

چکیده

مصرف روزافزون استایرین برای تولید پلاستیکها و لاستیکها باعث اهمیت بیش از حد این ماده حیاتی در صنایع پتروشیمیائی شده است. در حال حاضر بیش از ۹۵ درصد استایرین تولیدی دنیا در نتیجه ئیدروژن ستانی از اتیل بنزن به دست می آید.

بیشتر واحدهای تولیدی موجود براساس واحدهای مشابه در سالهای ۱۹۴۰ طراحی شده اند ولی در مراکز تحقیقاتی مربوطه برای بهبود روش تولید سعی شده از سیستم کاتالیزوری و شرایطی ویژه استفاده شود.

در این گزارش، اهمیت کاربرد، مسائل و مشکلات فنی روش تولید استایرین بررسی و واحد جدید پیلوت و نتایج حاصل ارزیابی شده است. برای ایجاد یک واحد تولید استایرین به ظرفیت ۲۰۰۰۰۰ تن در سال، هزینه برآورد شده در سال ۱۹۸۷ - حدود ۲۴ میلیون دلار است.

در مقایسه با روشهای متداول دیگر، تولید استایرین با روش جدید، هزینه های مصرف بخار آب و سوخت را ۲۵ درصد کاهش می دهد.

استایرین مایعی است بی رنگ با گرانروی بالا، نقطه جوش ۱۴۵ درجه سانتیگراد و وزن مخصوص $0.903/20^\circ\text{C}$ که در الکل و اتر کاملاً حل می شود. تولید تجاری استایرین در حدود سالهای ۱۹۴۰ به عنوان یکی از مهمترین فرآیندهای صنعتی جهان برای تهیه لاستیک سنتزی، جلب نظر کرد. در حال حاضر استایرین به عنوان یک ماده مهم حیاتی صنایع پتروشیمی شناخته شده و مصارف عمده روزافزون آن تولید پلی استایرین، زینهای آکریلونیتریل - بوتادی ان - استایرین (ABS)، استایرین - آکریلونیتریل (SAN) لاستیک مصنوعی استایرین بوتادی ان (SBR) رزینهای تبادل کننده یونی و در رنگسازی و پوشش است. پلی استایرین به عنوان یک ترموپلاستیک و با استفاده از روشهای قالب گیری، کاربردهای متنوع و زیادی پیدا کرده است. مثلاً از نوع سخت آن در تولید بطریهای پلاستیکی، کابینت رادیو - تلویزیون و ساخت بدنه یخچال، و از نوع معمولی آن در تولید فیلم برای بسته بندی میوه جات و سبزیجات استفاده می شود. پلی استایرین اسفنجی به عنوان عایق حرارتی و صوتی در سردخانه ها و خانه های پیش ساخته به کار می رود.

قرار بود واحدهای تولید اتیل - بنزن و استایرین در مجتمع پتروشیمی ایران و ژاپن احداث شود. اما به علت افزایش سرمایه گذاری، احداث این دو واحد از طرح ابتدائی حذف شد. ولی در طرح مجتمع پتروشیمی اراک، احداث واحدهای تولید اتیل - بنزن و استایرین منظور شده است. با استفاده از اتیلین تولیدی در واحداولفین و بنزن واحداوماتیک این مجتمع حدود ۸۰ هزار تن در سال اتیل - بنزن برای تولید ۷۰ هزار تن استایرین تهیه خواهد کرد که قسمت عمده آن در همین مجتمع به پلی استایرین تبدیل می شود و بقیه برای تولید رزینهای ABS و تامین استایرین مورد نیاز واحد لاستیک SBR، مجتمع پتروشیمی ایران و ژاپن در نظر گرفته شده است. فعلاً "مصرف استایرین در ایران به علت موجود نبودن واحدهای تولید صنعتی پلی استایرین و لاستیک SBR محدود است.

روش تولید استایرین در واحدهای صنعتی موجود

مرحله (۱) تولید اتیل - بنزن از ترکیب اتیلین و بنزن (واکنش آلکیل افزایشی فریدل کرافتس):

بیش از ۹۵ درصد استایرین تولیدی دنیا از هیدروژن ستانی اتیل - بنزن به دست می آید. این فرآیند شامل دو مرحله زیر است.

جدول (۱) تولید استایرین در بعضی از کشورهای تولیدکننده (ارقام بر حسب هزارتن)

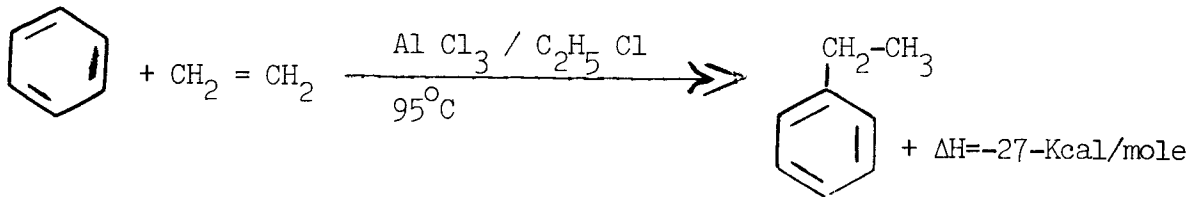
سال	کشور	۱۹۷۸	۱۹۷۹	۱۹۸۰
آمریکا	۱۳۲۰	۳۳۹۶	۳۱۱۰	
ژاپن	۱۱۲۲	۱۲۳۸	—	
اسپانیا	۵۶	۸۰	۷۴	
هلند	۹۴۸	۱۰۰۰	۹۰۰	
ایتالیا	۳۵۹	۳۳۵	۲۹۵	

جدول (۲) تولید پلی استایرین در بعضی از کشورهای صنعتی جهان (۱۰۰۰ تن)

کشور / سال	۱۹۸۶	۱۹۸۷
آمریکا	۲۰۳۱	۳۲۱۰
ژاپن	۸۶۴	۸۶۸
اروپای غربی	۱۳۱۳	۱۴۴۳

جدول (۳) کاربرد استایرین در صنایع مختلف ایران (ارقام بر حسب تن)

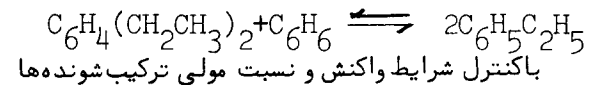
سال	پلیمرهای استایرین			مونومر استایرین		حلال
	انواع پلی استایرین	رزین ABS	لاستیک SBR	رزینهای پلی استر		
				اشباع نشده	الکیده	
				رنکساز	الیاف شیشه	
۱۳۶۴	۳۸۶۰۰	۳۶۳۰	۱۰۵۰۰	۴۲۰	۹۹۰۰	۱۰۵۰
۱۳۶۵	۴۱۵۳۰	۳۶۹۰	۸۶۰۰	۴۴۰	۱۰۸۹۰	۱۱۰۰
۱۳۶۶	۴۴۳۹۰	۳۷۵۰	۱۲۸۰۰	۴۴۰	۱۱۹۸۰	۱۱۵۰
۱۳۶۷	۴۸۲۵۰	۳۸۲۰	۱۴۰۰۰	۴۸۰	۱۳۲۰۰	۱۲۰۰
۱۳۷۰	۵۸۸۳۰	۴۰۰۰	۱۷۳۰۰	۷۰۰	۱۹۱۴۰	۱۳۵۰



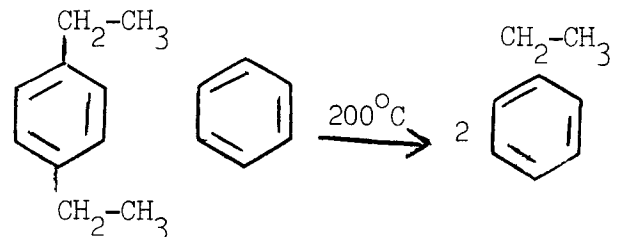
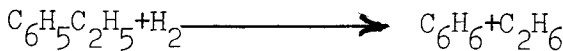
مخلوط اتیل - بنزن و بخار آب (بانسبت ۱:۲) پس از گرم شدن تا ۵۰°C وارد راکتور هیدروژن ستانی که محتوی کاتالیزور جامد است می شود . وجود بخار آب باعث کم شدن فشار جزئی استایرین و پیشرفت واکنش در جهت تشکیل آن خواهد بود . راکتور ، حاوی دو بستر کاتالیزور - اکسید آهن ، اکسید کروم و پتاسیم است که به علت گرماگیر بودن فعل وانفعال در داخل بستر فوقانی چند رشته مارپیچ بخار برای گرم کردن بستر کاتالیزور در نظر گرفته می شود . با افزایش دمای واکنش احتمال تشکیل محصولات جانبی مانند بنزن و تولوئن - افزایش می یابد .

حضور آب یا اتیل کلراید به عنوان فعال کننده کاتالیزور و تولید HCl است .

اتیلن و بنزن خشک با درجه خلوص ۹۹ تا ۹۵ درصد به نسبت مولی ۱:۶ = $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ همراه با کاتالیزور وارد برج آلکیل افزایشی می شوند و پس از تکمیل واکنش مواد اسیدی از محصول به وسیله شستشو با آب جدا می شود . سپس محصولات را به برج تفکیک و خنثی کننده می فرستند و کاتالیزور جدا می شود و به راکتور برگردانده می شود . این واکنش گرمازا است و احتمال تشکیل محصولات فرعی مانند دی اتیل - بنزن وجود دارد . در حقیقت واکنش تعادلی بین دی اتیل - بنزن و خود بنزن وجود دارد .



با کنترل شرایط واکنش و نسبت مولی ترکیب شونده ها مقدار محصول اصلی یعنی اتیل - بنزن افزایش می یابد . محصول فرعی دی اتیل - بنزن را می توان به ترتیب زیر به اتیل - بنزن تبدیل کرد .



مقادیر و مواد اولیه مورد نیاز یک واحد تولید استایرین به ظرفیت ۴۰۰ - ۲۰۰ تن در روز برای تولید یک تن استایرین با درصد تبدیل ۸۶ درصد به ترتیب زیر است :

پارامترهای عمده ای که در واکنش آلکیل افزایشی بنزن مؤثرند عبارتند از کاتالیزور - دما ، فشار و زمان واکنش در داخل راکتور . این واکنش را می توان در فاز مایع یا بخار انجام داد ولی در عمل بیشتر فاز مایع به کار می رود . واکنش بنزن و اتیلن (گازی) در ۲۵۰ - ۲۰۰ °C و فشار $10^2 \times 10^6 \text{ Nm}^2$ در حضور کاتالیزور (اسید فسفریک) انجام می گیرد .

بنزن	۵/۸۷ تن
اتیلن	۵/۳۲ تن
کاتالیزور (AlCl_3)	۱۱ - ۱۰ کیلوگرم

معمولا "دریک واحد صنعتی تولید استایرین، عملیات در فشار کمتر از اتمسفر انجام می‌گیرد و در واحد پیلوت گازها پس از جمع‌آوری باید به فشار اتمسفری برسند. برای این منظور از یک کمپرسور خلاء آب بندی شده به وسیله آب استفاده شده (۳). در واقع بخارهای هیدروکربوهای آروماتیکی پس از عبور از یک مخزن آب وارد کمپرسور خلاء می‌شوند به این ترتیب بخارهای هیدروکربوری جدا می‌شوند.

این واحد از نظر میزان تولید مناسب و در شرایط مختلف ارزیابی می‌شود. عملیات در دما، فشار، مقادیر مواد ورودی و نسبت مواد ترکیب شونده مختلف بررسی می‌شود و آزمایشهای لازم بر روی نمونه های خروجی انجام می‌گیرد.

ارزیابی نتایج حاصل از واحد جدید پیلوت تولید استایرین در شرایط به کار رفته، امکان تجزیه نمونه ها وجود دارد و انتظار می‌رود که درصد تجزیه مواد با افزایش دما و بازدهی تبدیل مواد اولیه افزایش یابد (قسمت عمده بنزن و تولوئن است). به هر حال مقدار هیدروکربوهای گازهای مایع شده حدود ۱۰۰ قسمت دریک میلیون (ppm) و قسمت عمده آن استایرین و اتیل - بنزن است و این مقادیر در نتایج به دست آمده تغییر زیادی به وجود نمی‌آورد.

مقدار هیدروکربورهای آروماتیکی جدا شده در مخزن آب قبل از ورود گازها به کمپرسور حدود ۲۰۰ تا ۵۰ قسمت وزنی در یک میلیون است (حدود یک سوم این مقدار، بنزن است).

جدول ۴- شرایط عملی هیدروژن ستانی از اتیل - بنزن

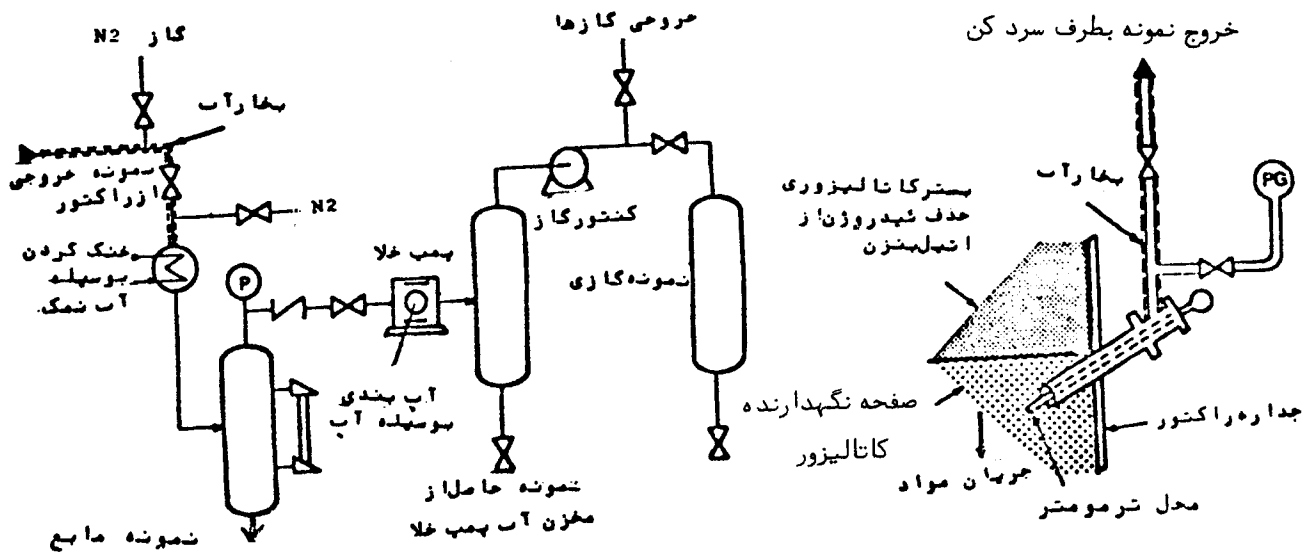
شرایط	محدوده عملیاتی
دمای ورود مواد به راکتور	۶۳۰ - ۶۴۵
فشار نسبت وزنی بخار آب به هیدروکربورها (اتمسفر)	۱/۳ - ۵/۵
درصد تبدیل	۷۷ - ۹۳

مسائل و مشکلات فنی و مهندسی:

- (۱) - به دست آوردن مواد اولیه "کاملا" خشک در واکنش آلکیل افزایشی.
 - (۲) - کاهش واکنشهای فرعی و تجزیه اتیل - بنزن به بنزن و تولوئن.
 - (۳) - با استفاده از نسبت مولی ۱: = اتیل - بنزن / بخار آب، در واکنش هیدروژن ستانی اتیل - بنزن نتایج زیر به دست می‌آید.
 - ۱- ۳ فشار جزئی ترکیب شونده ها کاهش می‌یابد و واکنش تعادلی در جهت تشکیل اتیل - بنزن خواهد بود.
 - ۲- ۳ حرارت مورد نیاز واکنش گرماگیر هیدروژن ستانی تاء مین می‌شود.
 - ۳- ۳ محصولات فرعی کاهش می‌یابد.
 - ۴- دوده کربن که ممکن است در اثر تجزیه حرارتی به وجود آمده باشد دور می‌شود.
- امروزه هنوز هم مهمترین روش تولید استایرین هیدروژن ستانی از اتیل - بنزن است. اصولا " واحدهای تولید موجود بر اساس واحدهای مشابه سالهای ۱۹۴۰ طراحی شده اند ولی به منظور بهبود روش تولید در بیشتر مراکز تحقیقاتی مربوطه، از نظریات و کاتالیزورهای جدیدی استفاده می‌شود. در مرکز تحقیقات پتروشیمیائی شرکت میتسوبیشی (۱) ژاپن اقدامات انجام گرفته شامل مراحل اولیه آزمایشگاهی و عملیات نیمه صنعتی (۲) (پیلوت) در کنار یک واحد تولیدی بزرگتر به ترتیب زیر است.

واحد جدید پیلوت تولید استایرین

مقیاس تولید در این واحد، ۵۰۰ تن در سال برای ۸۰ درصد تبدیل است. انتخاب این میزان تولید برای رسیدن به شرایط آدیابتنیک تبدیل است. انتخاب این میزان تولید برای رسیدن به شرایط آدیابتنیک بدون هزینه های اضافی همراه با یک واحد بزرگتر کافی به نظر می‌رسد. به طور کلی مکانیزم واکنش هیدروژن ستانی از اتیل - بنزن به وسیله بخار آب تغییر زیادی نکرده ولی در این روش، عملیات در سه مرحله انجام می‌گیرد و در هر مرحله از یک کاتالیزور استفاده می‌شود. از مزایای این روش این است که سرویسهای جانبی مانند آب و برق کمتر از نصف و مقدار تشکیل محصولات فرعی کمتر از یک سوم واحد مشابه موجود است.



شکل (۲) سیستم نمونه‌گیری از راکتور تحت‌خلأ

شکل (۳) روش نمونه‌گیری از داخل راکتور

جدول (۵) نتایج نمونه برداری راکتور سه مرحله‌ای هیدروژن ستانی از اتیل بنزن

ترکیبات	درصد وزنی		
	۱	۲	۳
اتیل - بنزن	۶۱/۶۳	۳۸/۴۷	۱۴/۶۶
استایرین	۳۵/۸۹	۵۸/۳۰	۸۰/۹۰
بنزن	۰/۷۰	۰/۸۱	۰/۸۸
تولوئن	۱/۵۳	۲/۰۶	۳/۱۵
سایر مواد	۰/۲۵	۰/۳۶	۰/۴۱

مقایسه نتایج:

مقایسه نتایج واحد جدید پیلوت جدول (۵) با هیدروژن ستانی یک مرحله‌ای اتیل - بنزن در یک واحد صنعتی موجود جدول (۶) نشان می‌دهد که درصد تبدیل اتیل - بنزن به استایرین در روش جدید افزایش پیدا کرده است.

جدول (۶) ترکیبات حاصل از هیدروژن ستانی یک مرحله‌ای اتیل - بنزن در یک واحد موجود تولید استایرین (برای تبدیل ۴۰ تا ۳۵ درصد با بازدهی ۹۰ درصد)

ترکیبات	استایرین	اتیل - بنزن	تولوئن	بنزن	سایر مواد
درصد مواد	۳۷	۶۱	۱	۰/۷	۰/۳

نتیجه‌گیری

در مقایسه با دیگر روشهای متداول تولید استایرین ، باروش جدید ، هزینه‌های مصرف بخار آب سوخت حدود ۲۵ درصد کاهش می‌یابد . هنوز مزایای این روش جدید تولید استایرین کامل و تکمیل نشده است ولی شرایط به کار رفته از نظر اقتصادی مناسب به نظر می‌رسد و انتظار می‌رود که این شرایط در آینده نزدیک برای تولید استایرین به کار رود .

واحد پیلوت تولید استایرین در شرایط مختلف به منظور بررسی تولید استایرین در مقیاس صنعتی و به دست آوردن خصوصیات عملیاتی جدید انجام گرفته است. جدولهای (۴) و (۵) - تغییرات پارامترهای عملیاتی به کار رفته و نتایج حاصل را نشان می‌دهد .

برای یک واحد جدید تولید استایرین که به ظرفیت ۲۰۰۰۰۰ تن در سال طراحی شده باشد هزینه برپایی واحد براساس قیمت‌های چهارماهه اول سال ۱۹۸۷ ، معادل ۲۳/۷ میلیون دلار برآورد شده است . این محاسبات براساس یک واحد تولیدی با میزان تبدیل ۸۳ درصد مواد اولیه و نسبت وزنی اتیل - بنزن به استایرین ۱/۰۷ است .

فهرست منابع

- (2) D.J. Ward and S.M Black, Hydrocarbon processing, March 1980.
- (3) M.Gopala, N.S Itting, Outline of chemical Technology, east-west press New Dehli 1973.
- (4) Lewis, F Hatch, Sami matar, from hydrocarbons to petrochemicals, Gulf publishing company 1981.

- (۱) طرح تولید مونومر استایرین شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران ، آبانماه ۱۳۶۳ .

فهرست منابع

- (۱) طرح تولید مونومر استایرین شرکت ملی صنایع پتروشیمی
ایران، آبان ماه ۱۳۶۳.
- (۲) D.J. Ward and S.M. Black,
Hydrocarbon processing, March
1980.
- (۳) M.Gopala, N.S Itting, Outline
of chemical Technology, east-
west press New Dehli 1973.
- (۴) Lewis, F Hatch, Sami matar,
from hydrocarbons to petro-
chemicals, Gulf publishing
company 1981.